

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ДЕМЧУК ІВАННА МИХАЙЛІВНА 

УДК 628.34 (043)

**КОНВЕРСИЯ N-ВМІСНИХ СПОЛУК КОНДЕНСАТУ СОКОВОЇ ПАРИ
ВИРОБНИЦТВА КАРБАМІДУ В ГІДРАЗИН СУЛЬФАТ**

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету Міністерства освіти та науки України та в публічному акціонерному товаристві «АЗОТ» (м. Черкаси).

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Столяренко Геннадій Степанович
Черкаський державний технологічний університет,
завідувач кафедри хімічних технологій та водоочищення

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Суворін Олександр Вікторович
Східноукраїнський національний
університет імені В. Даля
завідувач кафедри хімічної інженерії та екології

доктор технічних наук, доцент
Рищенко Ігор Михайлович
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
директор інституту хімічних технологій та інженерії,
професор кафедри загальної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «16» жовтня 2019 р. о «14³⁰» годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою 03056, м. Київ-56, просп. Перемоги, 37, корпус №4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ-56, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий «¹¹» вересня 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13



Т. І. Мотронюк

Підписано до друку 02 вересня 2019 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 1,4.
Наклад 100 прим. Зам. № 55.

Видавець і виготівник ФОП Кандич С.Г.
Свідectтво про державну реєстрацію ДК №1335 від 23.04.2003 р.
18000, м. Черкаси, вул. Б. Вишневецького, 2, к. 6
тел. (0472) 50-07-63
E-mail: vertical2003@ukr.net

Друк ФОП Кандич С.Г.
18000, м. Черкаси, вул. Б. Вишневецького, 2, к. 6
тел. (0472) 50-07-63
E-mail: vertical2003@ukr.net

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Практично всі галузі хімічної промисловості використовують велику кількість сировини, енергії та води. Виробництво карбаміду продукує утворення великої кількості стоків – конденсату сокової пари (КСП), який містить сполуки зв'язаного Нітрогену. Кількість H_2O , яку слід видалити з процесу синтезу карбаміду, досягає $1,5 \text{ м}^3/\text{т CO}(\text{NH}_2)_2$. Для переробки та очищення КСП витрачається велика кількість енергоресурсів.

Основні технології очищення стічних вод від сполук зв'язаного N спрямовані на пошук деструктивних методів утилізації. Очищення конденсату сокової пари від N-вмісних сполук базується здебільшого на деструкції амідного та амонійного Нітрогену з подальшим доочищенням біологічними методами на установках нітри- денітрифікації, ефективність яких не перевищує 80 %. У цій роботі представлено альтернативний метод очищення рідких відходів, а саме: метод утилізації N-вмісних сполук КСП шляхом їх конверсії в напівпродукт – N_2H_4 з подальшою переробкою в $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (ГС).

КСП містять водні низькоконцентровані (до 5 % масових часток (м.ч.)) розчини сполук амонійного та амідного Нітрогену, а також розчинений оксид вуглецю (IV). Цінність цих стоків обумовлена низьким вмістом розчинених металів (до 0,01 % м.ч.), відсутністю органічних речовин та Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} іонів.

Актуальність роботи полягає в розробці технології конверсії суміші амідного та амонійного N в N_2H_4 , що дає можливість: заощадити енергоресурси; розширити сировинну базу, виробляючи конкурентоспроможний продукт; розширити пропозицію та згідно з попитом збільшити продажі ГС; інтенсифікувати процеси синтезу N_2H_4 -сирця (Г-с) за рахунок використання хвильових технологій; зменшити навантаження на біологічні очисні споруди, а також, як наслідок, позитивно вплинути на екосистему.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана відповідно до умов технічного двостороннього договору «Завдання на розробку та апробацію процесу утилізації азотовмісних стоків виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу», який складено на підставі договору № 845-802 від 01.11.2014 р. між Черкаським державним технологічним університетом та публічним акціонерним товариством «АЗОТ», а також у рамках програм Еразмус + та Water Harmony II, а саме в рамках проектів «Water Harmony Project» № 561755-EPP-1-2015-1-NO-EPPKA2-SBHE-JP та «Harmonizing water related on graduate education» («Water Harmony. Eurasia II») № EAC/A04/2014. Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімічних технологій та водоочищення Черкаського державного технологічного університету та в публічному акціонерному товаристві «АЗОТ». Тематика досліджень відповідає науковому напрямку кафедри хімічних технологій та водоочищення ЧДТУ.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розробці методу утилізації (повторної переробки) стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) й інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 .

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

- встановити можливість синтезу N_2H_4 з суміші низькоконцентрованих N-вмісних сполук КСП;
- дослідити процес конверсії N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки синтезу ГС, що працює під атмосферним тиском;

- дослідити процес синтезу Г-с у лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює при підвищеному тиску, а також вивчити процеси адсорбції гідразину на поверхні деяких металів;

- провести дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням нової експериментальної установки – лабораторного електромагнітного реактора синтезу (ЕМРС) N_2H_4 ;

- обрати конструкційні матеріали для створення модельної установки конверсії;

- визначити значення залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 від часу контакту синтез-розчину з повітрям;

- провести термодинамічні розрахунки процесів, що проходять в результаті конверсії N-вмісних сполук КСП, розробити механізми перебігу основних реакцій синтезу напівпродукту з урахуванням утворення інтермедіатів та радикалів;

- розробити принципову технологічну схему синтезу ГС з використанням як основної N-вмісної сировини КСП агрегату синтезу карбаміду;

- провести апробацію роботи установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС у промислових умовах;

- обґрунтувати економічний ефект впровадження представленої технології конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС.

Об'єкт дослідження – процес конверсії N-вмісних сполук, які містяться в стічних водах агрегату синтезу карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП) в гідразин сульфат.

Предмет дослідження – фізико-хімічні та термодинамічні закономірності процесів конверсії суміші амідного та амонійного Нітрогену в N_2H_4 -сирець та $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ при диференціації методів та параметрів (t та P).

Методи дослідження. В ході роботи використано фотометричні, титриметричні та атомно-абсорбційні методи аналізу проміжних, побічних та основних продуктів досліджених процесів, а також органолептичні методи аналізу проміжних продуктів.

Для проведення математичної обробки та регресійного аналізу отриманих експериментальних результатів використано програми: Microsoft Office Excel 2010; Mathcad 14; SmartView 3.1 та Advanced Grapher. Для визначення квантово-хімічних показників механізму синтезу N_2H_4 -сирцю в ЕМРС використано програму Gaussian-2003(G03). Для створення схем установок та апаратів використано програму КОМПАС-3D-v16. Все програмне забезпечення розроблено для платформ Windows 2000;XP;Vista;7;8.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведено теоретичне наукове обґрунтування умов використання зони дії мікрохвильового опромінення (МХО) з урахуванням кінетичних закономірностей перебігу хімічної реакції.

Представлено гіпотезу інтенсифікації процесів синтезу N_2H_4 під дією МХО з використанням мультимодового та мономодового електромагнітного реактора синтезу, яка ґрунтується на принципах утворення інтермедіатів та радикалів.

Запропоновано три системи синтезу N_2H_4 , для яких методами квантової хімії в наближенні Борна–Опенгеймера розраховано енергії основних станів цих систем. Вперше розраховано термодинамічні величини ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі, за $t = 95^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$ для реакції Хофмана та реакції Рашига.

Розроблено механізм конверсії суміші амідного та амонійного N в N_2H_4 , яка ініціюється МХО з урахуванням утворення інтермедіатів та радикальної частки, для якого методами квантової хімії розраховано енергії основних станів.

Вперше проведено конверсію N-вмісних сполук КСП (водних розчинів амідного та амонійного N в присутності CO_2) в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ при диференціації методів і параметрів синтезу напівпродукту.

Встановлено залежність ступеня окиснення новоутвореного в ЕМРС гідрозину від часу контакту реакційної субстанції з киснем повітря.

Експериментально визначено раціональні умови реалізації процесу конверсії зв'язаного Нітрогену КСП в гідрозин сульфат під дією МХО.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено можливість комплексного вирішення питань очищення, регенерації та утилізації стічної води виробництва карбаміду.

Вперше запропоновано оригінальний метод енергетичного використання зони дії мікрохвильового випромінювання для хімічного процесу синтезу гідрозину.

Розроблено метод конверсії суміші водних розчинів амідного та амонійного N в присутності CO_2 в ГС і доведено ефективність конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4 з частотою електромагнітних коливань 2,45 ГГц при щільності магнітного потоку 200÷500 Вт/м².

Визначено технологічну доцільність утилізації зв'язаного N стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу шляхом використання їх як основної сировини для синтезу гідрозин-сирця з вилученням N_2H_4 у вигляді малорозчинної солі – $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

Проведено науково обгрунтований підбір конструкційних матеріалів для моноמודового та мультимодового електромагнітного реактора синтезу N_2H_4 .

Запропоновано технологію транспортування реакційної рідини, що базується на використанні ефекту внутрішнього ерліфту CO_2 , який додатково виділяється в процесі синтезу напівпродукту.

Запропоновано технологію отримання ГС із КСП виробництва карбаміду за умови використання принципово нових конструкцій реакторів (моноמודового ЕМРС N_2H_4 та реактора-змішувача).

Визначено технологічну ефективність (забезпечення максимально можливого обсягу випуску продукції при мінімальній кількості ресурсів) розробленого процесу утилізації КСП виробництва карбаміду шляхом конверсії N-вмісних сполук КСП в $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ з використанням ЕМРС N_2H_4 -сирця.

Доведено економічну доцільність (впровадження технології забезпечує умову зниження собівартості карбаміду на 2,37 % та продукує засади для створення економічно рентабельного виробництва ГС з прибутком при реалізації продукту від 12 до 56 % залежно від кон'юнктури ринку) запропонованої технології отримання ГС із КСП виробництва карбаміду.

Результати роботи впроваджено на підприємстві. Проведено випробування з використанням модельної установки, що знаходиться в корпусі № 241 публічного акціонерного товариства «АЗОТ» (м. Черкаси).

Результати роботи впроваджено у навчальний процес для підготовки здобувачів за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія» першого (бакалаврів) та другого (магістрів) рівнів вищої освіти Черкаського державного технологічного університету.

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, винесені на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. У дисертаційній роботі використано власні ідеї автора. Експериментальні дослідження у лабораторних та напівпромислових умовах виконувалися автором особисто або за безпосередньої участі у складі наукової групи в період з 2013 по 2018 роки.

Особисто здобувачем виконано: критичний аналіз джерел інформації; розробку та апробацію ЕМРС напівпродукту та реактора синтезу основного продукту – ГС; обробку отриманих даних експериментальних досліджень, презентацію на наукових конференціях, підготовку, написання та оформлення друкованих робіт.

Постановка завдання, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація, узагальнення, формулювання важливих положень та висновків здійснювались разом із науковим керівником д.т.н., професором Столяренком Г. С. та іншими фахівцями, які є співавторами наукових праць або рецензентами публікацій.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційного дослідження доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях, семінарах і форумах: VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 2013 р.); Міжнародному науково-практичному семінарі «Інтеграція результатів Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование» (м. Черкаси, 2013 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VI Міжнародній конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016 р.); Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2016 р.); VII Міжнародній конференції аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2018 р.); XX Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (м. Одеса, 2018 р.); Conference of Young Scientists at EastWest «Chemistry Conference» (м. Львів, 2018 р.); VI International Scientific and Practical Conference «International Trends in Science and Technology» (м. Варшава, Польща, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Новини науки та прикладні наукові розробки» (м. Львів, 2018 р.); Conference of Young Scientists at EastWest «Chemistry Conference» (м. Львів, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Концептуальні напрями розвитку наукових знань» (м. Київ, 2018 р.); Національному форумі «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 2018 р.); IX Обласній молодіжній науково-практичній конференції «Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання» (м. Черкаси, 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах» (м. Івано-Франківськ, 2019 р.); Міжнародній (XII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 2019 р.).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 26 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 2 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 1 патент на корисну модель, 1 методична рекомендація та 17 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій, 1 стаття в іншому фаховому виданні.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, переліку джерел посилань зі 149 найменувань та 8 додатків. Робота викладена на 210 сторінках машинописного тексту (148 стор. основного тексту та 62 стор. додатків), містить 37 одиниць графічних матеріалів та 33 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження на основі аналізу об'єкта дослідження. Обґрунтовано актуальність проведення досліджень у напрямку пошуку принципово нових методів утилізації КСП та синтезу ГС, які б забезпечували умову енергоефективності та екологічності. Сформовано мету, наукове завдання, об'єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, наведено дані про апробацію та публікації, окреслено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** описано шляхи утворення КСП та його обсяги (теоретично не менше $0,33 \text{ м}^3/\text{т}$ карбаміду, практично $\sim 1,5 \text{ м}^3/\text{т}$). Проаналізовано способи очищення N-вмісних стоків та процеси доочищення стоків на установках нітри- денітрифікації. Проведено огляд публікацій і патентний пошук методів отримання N_2H_4 та ГС. Встановлено основні промислові методи отримання N_2H_4 та ГС: синтези Рашига, Хофмана, Пачіні-Юджина-Кульмана, Баєра та бензохіноназинний. Визначено максимальні значення таких величин: а) вихід N_2H_4 за методом Рашига при $P 2,5\div 3 \text{ МПа}$, $t \geq 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 10\div 14$, $\text{NaOCl}:\text{NH}_3 = 1:78$, становить $3,5 \text{ г}$ гідрозину з 1 дм^3 реакційного розчину, а ступінь перетворення (СП) NaOCl становить $\sim 60 \%$; б) вихід N_2H_4 за методом Хофмана при $P \sim 0,1 \text{ МПа}$, $t \geq 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 10\div 14$, $\text{NaOCl}:\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \frac{1}{4} \text{ м.ч.}$, виходить розчин, що містить близько 2% масових часток N_2H_4 , а СП NaOCl становить $60\div 70 \%$; в) масова частка ГС у розчині, який утворився в процесі прямого синтезу $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ з бензохіноназину та розведеної H_2SO_4 , становить $1\div 2 \%$; г) СП NH_3 в N_2H_4 у процесі фотохімічного розкладання аміаку становить близько $0,12 \%$. Встановлено актуальність досліджень процесу конверсії Нітрогену в N_2H_4 з суміші амідного та амонійного N при концентраціях, які містяться в КСП. Проаналізовано сфери застосування N_2H_4 і $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ та кон'юнктуру ринку ГС (рис. 1). Визначено основні напрями досліджень та мету роботи.

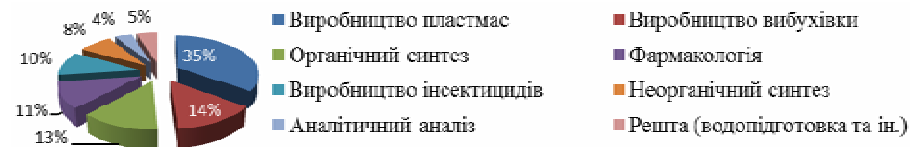
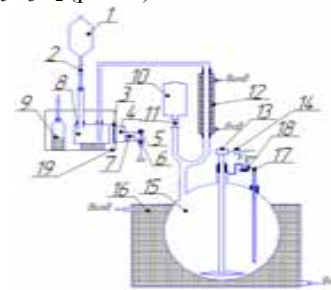


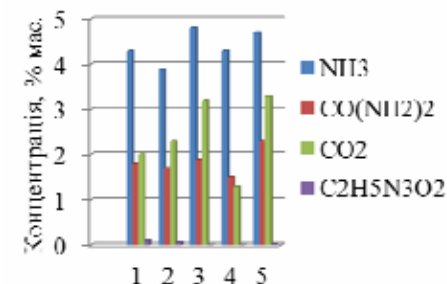
Рисунок 1 – Споживча потреба гідрозину сульфату (світова статистика)

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єкта дослідження та сформульовано предмет дослідження. Представлено аналітичний супровід процесу конверсії суміші водних розчинів NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ в ГС. Показано ескізи та блок-схеми лабораторних і модельної (рис. 2) установок конверсії N, що міститься в КСП, в ГС з описом їх роботи. Наведено перелік програмного забезпечення, яке використано в процесі роботи. Наведено якісний та кількісний аналіз представницьких зразків КСП підприємств з виробництва мінеральних добрив України, Білорусії та Алжиру, в ході якого встановлено, що основні N-вмісні сполуки – це NH_3 ; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ (рис. 3).



1, 10 – напірний бак; 2, 11 – кран; 3 – хвилевід; 4 – магнетрон; 5 – конденсатор; 6 – трансформатор; 7 – вентилятор; 8 – реактор синтезу N_2H_4 ; 9 – компенсатор опромінення; 12, 16 – холодильники; 13 – мішалка; 14 – двигун; 15 – реактор синтезу $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$; 17 – термометр; 18 – гідрозатор; 19 – ЕМРС N_2H_4

Рисунок 2 – Модельна установка конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС до стадії вакуум-випаровування



1 – ПАТ «АЗОТ», цех М-2, Україна;
2 – ПАТ «АЗОТ», цех М-6, Україна;
3 – ПАТ «Севєродонецьке об'єднання «Азот»», цех М-3, Україна;
4 – АОО «Гродно Азот», карбамід-4, Білорусія;
5 – El Djazairia El-Omania Lil Asmida (АОА), Алжир

Рисунок 3 – Гістограма складу КСП представницьких зразків різних заводів з виробництва мінеральних добрив

У **третьому розділі** проведено дослідження якісного та кількісного складу КСП, в ході якого встановлено зміну: масової концентрації NH_3 ($1,50\div 5,00 \%$), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ($0,80\div 2,00 \%$), $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ ($0,01\div 0,05 \%$), CO_2 ($1,20\div 3,00 \%$); значення pH ($10,0\div 10,4$) та густини ($1,006\div 1,014 \text{ г/см}^3$). Для можливості моделювання процесу конверсії суміші водних розчинів NH_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ в ГС проведено дослідження кількісних та якісних характеристик зразків води на вміст металів (рис. 4). Цінність КСП обумовлена низьким вмістом металів (рис. 5 та 6), відсутністю органічних

речовин і розчинених Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} іонів. Для проведення експериментальних досліджень конверсії N-вмісної сировини в ГС як представницький зразок обрано КСП виробництва карбаміду по стріпінг-процесу з повним рідинним рециклом, регламентованою продуктивністю 330000 т/рік, де витрата КСП складає ~ 25120 кг/год., або 603 т/добу.

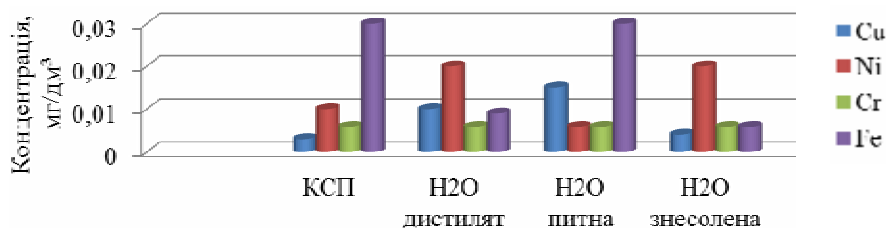


Рисунок 4 – Порівняльна гістограма вмісту металів у воді

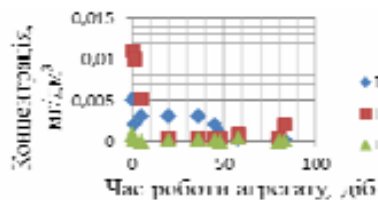


Рисунок 5 – Залежність вмісту Cu (Ряд 1), Ni (Ряд 2), Cr (Ряд 3) в КСП від часу роботи агрегату синтезу карбаміду

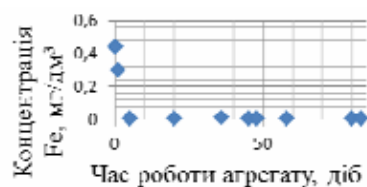


Рисунок 6 – Залежність вмісту Fe в КСП від часу роботи агрегату синтезу карбаміду

Експериментально встановлено: синтез N_2H_4 з суміші водних розчинів амідного та амонійного N є можливим. Реалізовано конверсію N-вмісних сполук КСП в ГС при $P \sim 0,1$ МПа, $t \sim 100$ °С, за результатами роботи якої встановлено максимальний СП N загального в N_2H_4 (0,7 %). При дослідженні процесів синтезу гідразину карбамідним методом встановлено, що $\text{NaOCl}/\text{N} = 0,50 \div 0,55$ м.ч., а методом Рашига – $\text{NaOCl}/\text{N} = 0,015 \div 0,04$ м.ч., тому проведено власне дослідження впливу співвідношення NaOCl/N в КСП (x_1) на СП Нітрогену в N_2H_4 (Y_1) (рис. 7). Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності виражено рівнянням (1). Для встановлення оптимального співвідношення NaOCl/N проведено дослідження функції $Y_1(x_1)$ при мінімумі $x_1 = 0$; максимумі $x_1 = 1$; кількості кроків наближення, що дорівнює 200 (рівняння (2)), тоді: $Y'_1 = 0$ при $x_1 = 0,94$; $Y'_1 = 0,2$ при $x_1 = 0,29$; $Y'_1 = 0,67$ при $x_1 = 0,7$. Отже, оптимальне співвідношення $\text{NaOCl}/\text{N} = 0,7$ масових часток.

$$Y_1 = -14,068 \cdot x_1^3 + 20,907 \cdot x_1^2 - 8,6277 \cdot x_1 + 1,2912, \quad (1)$$

$$Y'_1(x_1) = -14,068 \cdot 3 \cdot x_1^2 + 20,907 \cdot 2 \cdot x_1 - 8,6277. \quad (2)$$

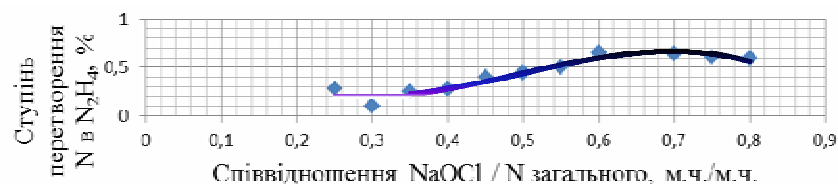


Рисунок 7 – Залежність значення ступеня перетворення N загального в N_2H_4 (Y_1) від співвідношення NaOCl/N (x_1), величина достовірності апроксимації даних (R^2) = 0,9337

Проведено визначення СП N_2H_4 з N залежно від часу (τ) перебування реакційної суміші (р.с.) в реакторі синтезу N_2H_4 за умови $\text{NaOCl}/\text{N} = 0,35$ м.ч., початкової t р.с. = 25 ± 5 °С (рис. 8).



Рисунок 8 – Залежність СП N_2H_4 з N загального (Y_3) від τ перебування р.с. в реакторі синтезу N_2H_4 (x_3), $R^2 = 0,9772$

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності $Y_3(x_3)$ виражено рівнянням (3). При заданих параметрах (мінімум $x_3 = 0$; максимум $x_3 = 120$; кількість кроків наближення = 200) функція $Y_3(x_3)$ трансформується в рівняння (4).

$$Y_3 = -2 \cdot 10^{-8} \cdot x_3^4 + 6 \cdot 10^{-6} \cdot x_3^3 - 0,0009 \cdot x_3^2 + 0,0519 \cdot x_3 - 0,7795, \quad (3)$$

$$Y'_3(x_3) = -2 \cdot 10^{-8} \cdot 4 \cdot x_3^3 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot 3 \cdot x_3^2 - 0,0011 \cdot 2 \cdot x_3 + 0,0599. \quad (4)$$

Екстремуми та нулі функції $Y'_3(x_3)$: $Y'_3 = 0$ при $x_3 = 23$; $Y'_3 = 0,1$ при $x_3 = 100$; $Y'_3 = 0,23$ при $x_3 = 49,75$. Отже, оптимальний час перебування р.с. в реакторі синтезу Г-с становить 50 хвилин при початковій t р.с. = 25 ± 5 °С.

Проведено математичну інтеграцію методом Гауса–Зейделя даних експериментальних досліджень і встановлено, що максимальний СП N в N_2H_4 становить 0,73 %. З'ясовано, що реакція синтезу гідразину проходить у кінетичній області, паралельно проходять процеси деструкції новоутвореного N_2H_4 .

Експериментально підтверджено лінійний характер зміни значення масової концентрації ГС від концентрації Г-с в С-Р (рис. 9, рівняння (5)). Встановлено, що в процесі синтезу ГС втрачається $6 \div 18$ % N_2H_4 за умови синтезу в інтервалі $t = 12 \div 18$ °С.

Наведено власні результати дослідження процесу синтезу напівпродукту в лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює при $P = 2,3$ МПа, $t = 160$ °С, в результаті якого встановлено критичну масову концентрацію желатину в КСП (~ 7 %). Виявлено: конверсія N-вмісних сполук КСП в $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ у реакторі синтезу

з нержавіючої сталі (12X18H10T) за умови передачі теплоти через стінку реактора неефективна; наявність деградації N_2H_4 на поверхні металів.



Рисунок 9 – Залежність концентрації синтезованого ГС (Y_5) (ряд 1, $R^2 = 0,9000$) від концентрації N_2H_4 в розчині (x_5) ($NaOCl/N \sim 0,55$ м.ч.; рН синтезу ГС ~ 1) порівняно з теоретично максимальним виходом ГС (ряд 2)

$$Y_5 = 3,5758 \cdot x_5 - 0,0003. \quad (5)$$

міжмолекулярного дегідрування. Найбільш стійкими адсорбційними структурами напівпродуктів дегідрування на поверхні відносно гідрозину є $N_2H_4 > N_2H_3 > N_2H_2 > N_2H$. Реакція розкладання N_2H_4 та фрагменту N_2H_3 – екзотермічна.



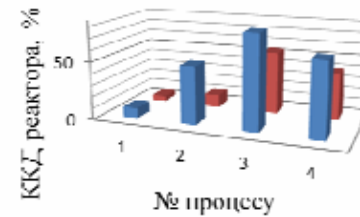
Рисунок 10 – Представлення конформацій N_2H_4 : зліва направо: гош-конформація, транс- та затемнена (шахова) конформація

Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вісних сполук КСП в ГС з використанням експериментального лабораторного електромагнітного реактора синтезу (ЕМРС) N_2H_4 з частотою електромагнітних коливань 2,45 ГГц при щільності магнітного потоку $200 \div 500$ Вт/м². Використання зони дії МХО сприяє збільшенню коефіцієнта корисної дії (ККД) установок мікрохвильового нагріву порівняно з термічним (рис. 11). МХО добре поглинається багатьма речовинами, причому нагрів є ефективнішим, ніж передача теплоти шляхом конвекції або (та) теплопровідності. Трансформація електричної енергії в тепло відбувається за рахунок збудження мікрохвильовим полем процесів обертання або коливань молекул по всьому об'єму під дією хвиль довжиною $0,001 \div 1$ м (найчастіше $\sim 0,015$ м), тобто відбувається дипольний нагрів.

Температура синтезу Г-с в ЕМРС визначалася розрахунковим методом. Для розрахунку температури (t) синтезу N_2H_4 експериментально встановлено (рис. 12) значення питомого теплового потоку (q) залежно від температури стінки відповідної трубки синтез-розчину ($T_{\text{стінки}}$) на основі даних термограм процесу конверсії (рис. 13) в діапазоні температур $80 \div 110$ °C та з урахуванням концентрації вхідних

компонентів, встановлених експериментально в попередньому дослідженні при синтезі гідрозину під атмосферним тиском:

$$q = 0,0031 \cdot T_{\text{стінки}} - 0,6327. \quad (6)$$



— установки мікрохвильового нагріву;
— установки термічного нагріву

1 – процес зневоднення вуглеводнів;
2 – процес регенерації цеолітів;
3 – процес сушіння хімічних середовищ;
4 – процес випалювання вапняку

Рисунок 11 – Порівняльна гістограма ККД установок мікрохвильового та термічного нагріву

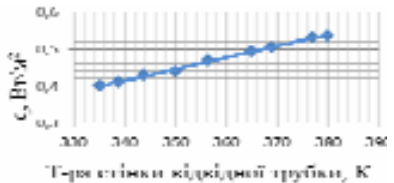


Рисунок 12 – Залежність значення q від $T_{\text{стінки}}$ лабораторної установки синтезу ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 -сирця

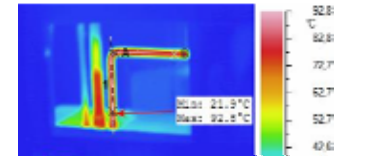


Рисунок 13 – Приклад термограми, знятої тепловізором TH 9100 NEC процесу синтезу N_2H_4 з використанням лабораторної установки

Проведено визначення СП амідного, амонійного та загального N в N_2H_4 від початкової температури (t) КСП до початку змішування реагентів р.с. ($t_{\text{КСП}}$) при швидкості потоку р.с. (v) = $1 \cdot 10^{-6}$ м³/с; концентрації (C) N = 3,846 %; Cl_2/N = 0,49/1 м.ч.; $C_{\text{(желатину в КСП)}}$ = 0,1 % мас., в результаті чого: при $t_{\text{КСП}} = 30$ °C СП N загального в N_2H_4 = 3,09, СП N амонійного в N_2H_4 = 2,26, СП N амідного в N_2H_4 = 16,21; при $t_{\text{КСП}} = 40$ °C СП N загального в N_2H_4 = 3,21, СП N амонійного в N_2H_4 = 3,01, СП N амідного в N_2H_4 = 16,54.

Проведено визначення СП амідного, амонійного та загального N в N_2H_4 від початкової температури (t) КСП до початку змішування реагентів р.с. ($t_{\text{КСП}}$) при швидкості потоку р.с. (v) = $1 \cdot 10^{-6}$ м³/с; концентрації (C) N = 3,846 %; Cl_2/N = 0,49/1 м.ч.; $C_{\text{(желатину в КСП)}}$ = 0,1 % мас., в результаті чого: при $t_{\text{КСП}} = 30$ °C СП N загального в N_2H_4 = 3,09, СП N амонійного в N_2H_4 = 2,26, СП N амідного в N_2H_4 = 16,21; при $t_{\text{КСП}} = 40$ °C СП N загального в N_2H_4 = 3,21, СП N амонійного в N_2H_4 = 3,01, СП N амідного в N_2H_4 = 16,54.

Виконано регресійний аналіз експериментально отриманих значень СП N в N_2H_4 залежно від $t_{\text{КСП}}$ при $v = 1 \cdot 10^{-6}$ м³/с; $C_{\text{(N загального)}}$ = 3,846 % м.ч.; $C_{\text{(желатину в КСП)}}$ = 0,1 % м.ч.; Cl_2/N = 0,49 м.ч. (рис. 14). Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності СП N в N_2H_4 (Y_8) від $t_{\text{КСП}}$ наведено у рівнянні (7). Для встановлення оптимальної $t_{\text{КСП}}$ проведено дослідження функції $Y_8(t_{\text{КСП}})$. Задано такі параметри: мінімум $t_{\text{КСП}} = (-5)$ °C; максимум $t_{\text{КСП}} = 100$ °C; кількість кроків наближення = 200. За цими параметрами рівняння (7) трансформується в рівняння (8).

$$Y_8 = 5 \cdot 10^{-7} \cdot t_{\text{КСП}}^4 - 7 \cdot 10^{-5} \cdot t_{\text{КСП}}^3 + 0,0014 \cdot t_{\text{КСП}}^2 + 0,0761 \cdot t_{\text{КСП}} + 0,9007, \quad (7)$$

$$Y'_8 = (5 \cdot 10^{-7}) \cdot 4 \cdot t_{\text{КСП}}^3 - (7 \cdot 10^{-5}) \cdot 3 \cdot t_{\text{КСП}}^2 + 0,0014 \cdot 2 \cdot t_{\text{КСП}} + 0,0761. \quad (8)$$

Нулі функції $Y'_8(t_{\text{КСП}})$ в заданому діапазоні $t_{\text{КСП}}$ відсутні. Екстремуми: $Y'_8 = 3,03$ при $t_{\text{КСП}} = 35,57$; $Y'_8 = 0,56$ при $t_{\text{КСП}} = 82,41$. Отже, оптимальна $t_{\text{КСП}} = 36^\circ\text{C}$.

Регресійний аналіз значень СП N загального в N_2H_4 (Y_{10}), вираженого у % від співвідношення NaOCl , в перерахунку на Cl_2 , до N загального (Cl_2/N), яке виражене у м.ч. (x_{10}), за умови, що $v = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$ зображено на рис. 15.

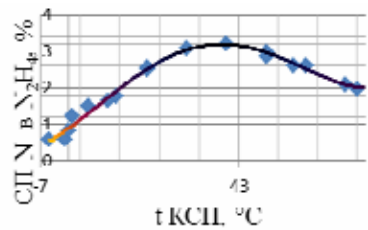


Рисунок 14 – Залежність СП N загального в N_2H_4 (Y_8) від $t_{\text{КСП}}$, $R^2 = 0,9816$

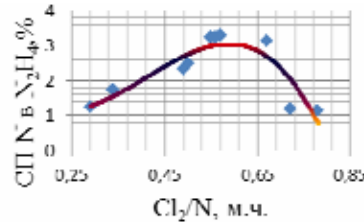


Рисунок 15 – Залежність СП N в N_2H_4 (Y_{10}) від Cl_2/N (x_{10}), $R^2 = 0,7987$

Математичне вираження функції поліномної апроксимації даних залежності Y_{10} від x_{10} – рівняння (9). Для встановлення оптимальних параметрів проведено дослідження функції $Y_{10}(x_{10})$, для цього задано такі параметри: мінімум $x_{10} = 0$; максимум $x_{10} = 10$; кількість кроків наближення = 200. За вищезазначених умов рівняння (9) трансформується в рівняння (10).

$$Y_{10} = -86,101 \cdot x_{10}^3 + 106,38 \cdot x_{10}^2 - 35,75 \cdot x_{10} + 4,8111, \quad (9)$$

$$Y'_{10}(x_{10}) = -86,101 \cdot 3 \cdot x_{10}^2 + 106,38 \cdot 2 \cdot x_{10} - 35,75. \quad (10)$$

Екстремуми та нулі функції $Y'_{10}(x_{10})$: $Y'_{10} = 0$ при $x_{10} = 0,81$; $Y'_{10} = 1,17$ при $x_{10} = 0,23$; $Y'_{10} = 3,07$ при $x_{10} = 0,59$. Отже, оптимальне співвідношення $\text{Cl}_2/\text{N} = 0,59$ м.ч.

Вперше проведено дослідження впливу швидкості потоку р.с., що надходить в ЕМРС N_2H_4 (v), на масову концентрацію N_2H_4 в синтез-розчині перед початком синтезу $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ за умови $t_{\text{КСП}} = 20^\circ\text{C}$ та $C_{\text{желатину}} \text{ в КСП} = 0,1\%$ (рис. 16). Досить низька величина достовірності апроксимації експериментально отриманих даних ($R = 0,6816$) пояснюється відсутністю приведення даних до спільного знаменника за значенням вмісту N загального в КСП. Концентрація N загального знаходилася в діапазоні $3,241 \div 4,228\%$ м.ч.

Математичне вираження функції гіперболічної апроксимації даних залежності масової концентрації N_2H_4 від v описано рівнянням (11). Для встановлення оптимальних параметрів проведено дослідження функції $Y_{12}(v)$ за умови: мінімум $v = 0$; максимум $v = 10$; кількість кроків наближення – 200 (рівняння (12)).

$$Y_{12} = 0,050351/v - 0,009719, \quad (11)$$

$$Y'_{12}(v) = (-0,050351)/v^2. \quad (12)$$

Тоді $Y'_{12} = 0$ при $v = 5,18$; екстремуми – відсутні. Це дослідження доводить, що від швидкості потоку р.с. в ЕМРС концентрація новоутвореного N_2H_4 практично не залежить. Це явище пов'язано з саморегуляцією швидкості потоку синтез-розчину, що виходить з ЕМРС, тому що паро-газо-рідинна суміш транспортується за рахунок ерліфту CO_2 . Внаслідок використання швидкісного прямопотокового реактора синтезу при ініціації конверсії сполук N КСП в N_2H_4 МХО процес проходить у дифузійній області, тобто лімітуючою стадією є дифузійні процеси, на відміну від інших попередньо розглянутих реакторів синтезу гідразину. Незважаючи на те, що теоретично в гетерогенному процесі рушійна сила процесу зменшується за рахунок поздовжнього перемішування (в нашому випадку воно додатково підсилюється CO_2), продуктивність ЕМРС набагато вища за інші реактори з детермінованими фізико-хімічними параметрами. Це явище підтверджує запропоновану гіпотезу перебігу хімічних перетворень при наявності процесів гомолізу з ускладненою колігацією.

Вказано на те, що результати досліджень процесів конверсії сполук N КСП в ГС дають підставу віднести цю розробку до концептуально нових ресурсозберігаючих технологій за рахунок повторного використання вичерпних джерел енергії та сформулювати новий підхід до процесів синтезу гідразину з використанням МХО.

У **четвертому розділі** обрано конструкційний матеріал модельної установки синтезу ГС, який задовольняє умови інертності до реакційного та синтез-розчину, пропускає МХО, термостійкий, а також є еропластом – Фторопласт-4.

Виведено лінійну залежність значень q від температури фторопластової відвідної трубки модельної установки ($T^{\Phi-4}_{\text{стілки}}$) (рис. 17, рівняння (13)). Температура синтезу N_2H_4 визначалася розрахунковим методом на основі даних експериментальних досліджень з урахуванням температури стінки відвідної трубки синтез-розчину з ЕМРС (рис. 18).

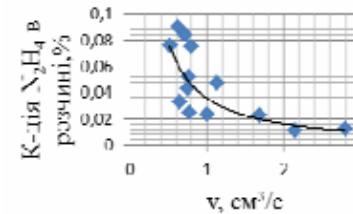


Рисунок 16 – Залежність значення масової концентрації новоутвореного N_2H_4 (Y_{12}) від v , $R^2 = 0,6816$

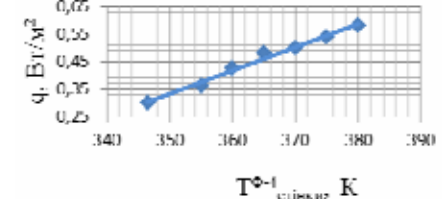


Рисунок 17 – Залежність значення q від $T^{\Phi-4}_{\text{стілки}}$ модельної установки синтезу ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 -сирця

$$q = 0,0085 \cdot T^{\Phi-4}_{\text{стілки}} - 2,6259. \quad (13)$$

Експериментально встановлено ступінь окиснення новоутвореного N_2H_4 повітрям. Проведено апроксимацію експериментальних досліджень (рис. 19), за результатами якої виведено математичну лінійну залежність зміни концентрації гідразину ($C(\text{N}_2\text{H}_4)$) від часу контакту синтез-розчину з повітрям (τ):

$$C(\text{N}_2\text{H}_4) = -2 \cdot 10^{-0,5} \cdot \tau + 0,1051. \quad (14)$$

З'ясовано, що ступінь окиснення за перші 2 хвилини $\sim 2,5\%$ в 1 хвилину, далі знижується до 1% в хвилину, що за цих концентрацій новоутвореного N_2H_4 недопустимо, тому що можливе суттєве зниження загального СП N в N_2H_4 .



Рисунок 18 – Приклад термограми, знятої тепловізором FLUKE-Ti-25, процесу синтезу N_2H_4 у фторопластовій модельній установці конверсії зв'язаного N в ГС

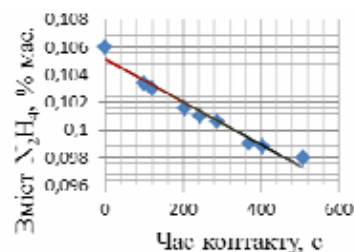


Рисунок 19 – Графічне вираження значення залежності окиснення новоутвореного N_2H_4 киснем повітря від часу контакту синтез-розчину з повітрям

Вперше проведено визначення залежності маси фактично утвореного $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ($m(N_2H_4 \cdot H_2SO_4)$) від концентрації H_2SO_4 в синтез-розчині ($C(H_2SO_4)$) (рис. 20). В усіх випадках: C_N загального = $2,821\%$; t КСП = $18^\circ C$; $C_{(желатину в КСП)}$ = $0,061\%$; $t_{(NaClO + NaOH)}$ = $18^\circ C$; $C_{H_2SO_4}$ = $93,1\%$; Cl_2/N = $0,34$ м.ч.

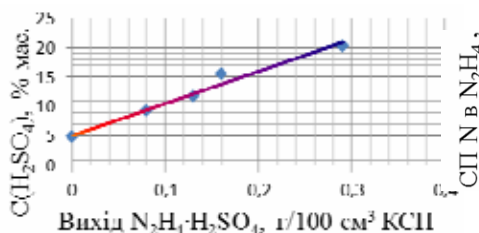


Рисунок 20 – Залежність виходу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ від концентрації H_2SO_4 в синтез-розчині, $R^2 = 0,9749$

Математичне вираження лінійної апроксимації даних залежності $C(H_2SO_4)$ від $m(N_2H_4 \cdot H_2SO_4)$:

$$C(H_2SO_4) = 54,22 \cdot m(N_2H_4 \cdot H_2SO_4) + 5,183. \quad (15)$$

Оптимальна $C(H_2SO_4)$ в синтез-розчині встановлена на рівні $25 \div 30\%$.

При використанні нового способу синтезу N_2H_4 з низькоконцентрованого водного розчину амідного та амонійного N за умови наявності розчиненого CO_2 проведено дослідження впливу желатину на процес синтезу напівпродукту з N-вмісних КСП (Cl_2/N = $0,49$ м.ч., C_N загального = $3,968\%$ мас.). Для проведення цих досліджень t ($NaClO + NaOH$) = $(-10)^\circ C$; t КСП = $20^\circ C$. В процесі усереднення отриманих експериментальних даних побудовано гістограму (рис. 21) показника СП N загального в N_2H_4 від вмісту желатину в КСП.

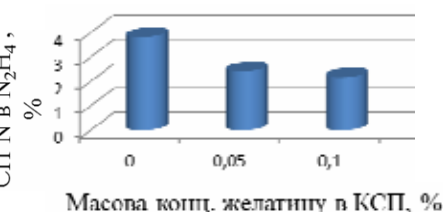


Рисунок 21 – Гістограма залежності СП основного напівпродукту від масової частки желатину в КСП

Незважаючи на те, що желатин має амфотерний характер, завдяки наявності в желатині кислотних (карбоксильних) груп, в результаті досліджень процесів синтезу N_2H_4 з КСП нами встановлено, що його присутність знижує вихід N_2H_4 . При стабілізації змінних параметрів синтезу експериментально доведено, що вихід гідрозину знижується на $37 \div 57\%$ при вмісті в КСП желатину від $0,05$ до $0,1\%$ м.ч.

Проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням модельної установки (рис. 22–24), в ході якого виведено залежність СП N в N_2H_4 від швидкості потоку р.с., що надходить в ЕМРС N_2H_4 (v^M) (рис. 22). Проведення досліджень відбувалося за таких умов: C_N загального = $4,256\%$ мас.; желатин відсутній; t КСП = $42^\circ C$; t ($NaClO + NaOH$) = $(-10)^\circ C$; Cl_2/N = $0,471$ м.ч.

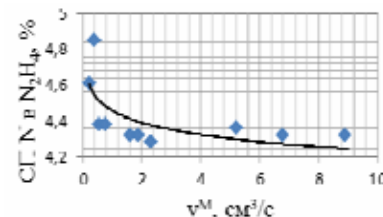


Рис. 22. Графік логарифмічної апроксимації даних залежності СП N в N_2H_4 від швидкості потоку реакційної суміші, $R^2 = 0,4626$

Логарифмічна залежність даних значення СП N в N_2H_4 (Y_{17}) від v^M виражена рівнянням (17). При дослідженні функції $Y_{17}(v^M)$ в заданому діапазоні $v^M = 0,1 \div 10$ встановлено, що рівняння (17) не має нулів функції та екстремумів. Це явище пояснюється саморегуляцією швидкості потоку синтез-розчину за рахунок створення внутрішнього ерліфту та хаотичністю розподілення МХО в ЕМРС N_2H_4 .

$$Y_{17} = -0,0969424 \cdot \ln(v^M) + 4,4566945. \quad (16)$$

Встановлено максимальну швидкість потоку синтез-розчину з ЕМРС = $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$.

На основі експериментальних даних виведено графічну залежність СП N та $NaClO$ в N_2H_4 від початкової t КСП (рис. 23, а, б).

Математичне вираження функцій поліномних апроксимацій даних залежності СП N загального в N_2H_4 (Y_{18}) від t КСП (x_{18}) та СП $NaClO$ в N_2H_4 (Y_{19}) приведено в рівняннях (18) та (19) відповідно. При дослідженні функцій $Y_{18}(x_{18})$ та $Y_{19}(x_{18})$ задано такі параметри: мінімум $x_{18} = (-5)$; максимум $x_{18} = 100$; кількість кроків наближення = 200 . За цими параметрами рівняння (18) та (19) трансформуються у рівняння (20) та (21) відповідно.

$$Y_{18} = -0,0018 \cdot x_{18}^2 + 0,1637 \cdot x_{18} + 1,6181; \quad (17)$$

$$Y_{19} = -0,0068 \cdot x_{18}^2 + 0,6201 \cdot x_{18} + 10,28; \quad (18)$$

$$Y'_{18} = -0,0018 \cdot 2 \cdot x_{18} + 0,1637; \quad (19)$$

$$Y'_{19} = -0,0068 \cdot 2 \cdot x_{18} + 0,6201. \quad (20)$$

Тоді нулі функцій: $Y'_{18} = 0$ при $x_{18} = 99,94$; для $Y'_{19}(x_{18})$ нулі відсутні. Екстремуми: $Y'_{18} = 5,34$ при $x = 45,47$; $Y'_{19} = 24,42$ при $x_{18} = 45,6$. Отже, оптимальна $t_{КСП} = 45,5^\circ C$. За умови сталого Cl_2/N = $0,49$ м.ч. t ($NaOCl + NaOH$) = $(-10)^\circ C$ та v р.с. = $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; СП $NaOCl$ в N_2H_4 = $24,4\%$; СП N загального в N_2H_4 = $5,3\%$.

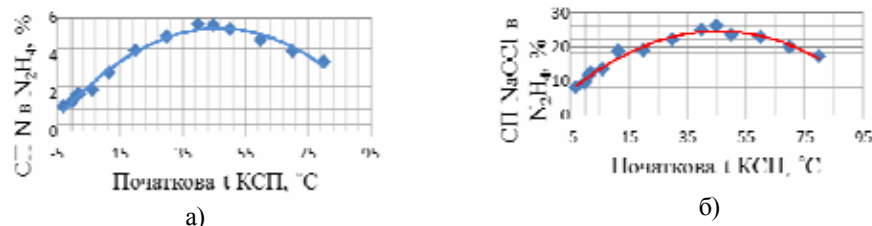


Рисунок 23 – Залежність СП N (а, де $R^2 = 0,9845$) та NaClO (б, де $R^2 = 0,9722$) в N_2H_4 від t_{KSP}

Після проведення серії дослідів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з дотриманням заданих параметрів за умови сталості м.ч. C_N загального (4,257 %) вміст напівпродукту в синтез-розчині становив $\sim 0,11$ %, що відповідало виходу по готовому продукту на рівні $3,6 \div 4$ г/дм³ КСП.

Для визначення оптимального співвідношення компонентів у реакційній суміші проведено ряд експериментальних досліджень з різним співвідношенням NaClO в перерахунку на Cl_2 відносно загального N в КСП (C_N загального в цьому випадку приведено до значення 4,248 % мас.) за умови, що $t_{KSP} = 20$ °C (рис. 24).

Математичне вираження поліномної апроксимації даних залежності СП N загального в N_2H_4 (Y_{22}) від співвідношення Cl_2/N (x_{22}) представлено рівнянням (21). Після дослідження функції $Y_{22}(x_{22})$ в діапазоні співвідношення $Cl_2/N = 0,1 \div 2$ м.ч. за умови, що кількість кроків наближення = 200, рівняння (21) трансформується у (22).

$$Y_{22} = -243,8 \cdot x_{22}^3 + 348,57 \cdot x_{22}^2 - 149,74 \cdot x_{22} + 22,14, \quad (21)$$

$$Y'_{22} = -243,8 \cdot 3 \cdot x_{22}^2 + 348,57 \cdot 2 \cdot x_{22} - 149,74. \quad (22)$$

Нульового значення функція $Y'_{22}(x_{22})$ набуває при співвідношенні 0,81 м.ч. Cl_2/N ; мінімальне значення $Y'_{22} = 1,92$ при $x_{22} = 0,33$; максимальне значення $Y'_{22} = 5,19$ при $x_{22} = 0,63$. Отже, оптимальне співвідношення Cl_2/N становить 0,63 м.ч.

В результаті роботи модельної установки періодичної дії (рис. 2, 25) встановлено: початковий вихід готового продукту = 5,3 кг з 1 м³ вторинної сировини, але при повторному багаторазовому використанні фільтрату як джерела H_2SO_4 вихід $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ збільшився до 6 кг з 1 м³ КСП; в процесі постійної роботи модельної установки синтезу ГС після вакуум-випарювання на фільтрі відділяється 60,3 кг $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при переробці 1 м³ КСП, але в перші три години роботи утворення $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ не відбувається, а далі поступово наростає його кількість. Розрахована продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП становить $132 \div 150,7$ кг/год.

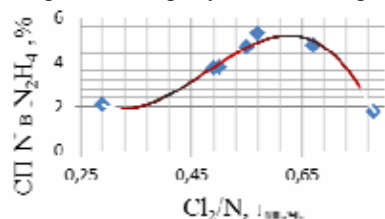


Рисунок 24 – Залежність СП N загального в N_2H_4 від співвідношення Cl_2/N загального в КСП, $R^2 = 0,9792$

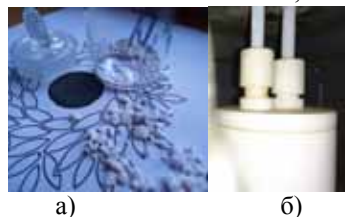
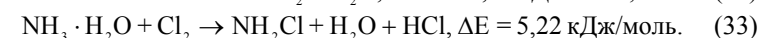
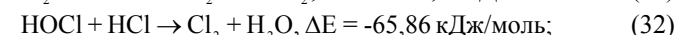
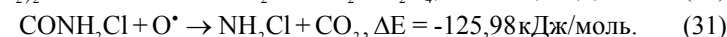
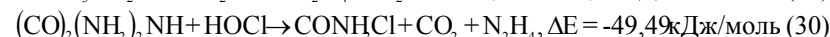
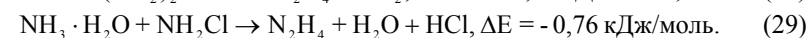
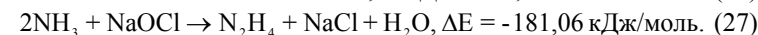
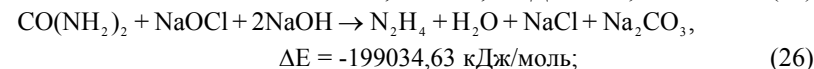
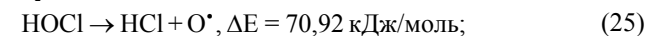
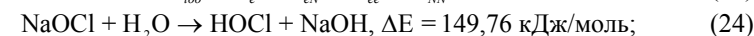


Рисунок 25 – Фото готового продукту, отриманого на модельній установці (а) та фото реактора синтезу N_2H_4 (б)

У п'ятому розділі розроблено три гіпотетичні механізми перебігу основних реакцій синтезу N_2H_4 в ЕМРС з низькоконцентрованих водних розчинів амідного та амонійного N, враховуючи утворення інтермедіатів ($HOCl$; NH_2Cl ; $CONH_2Cl$) та радикалу (O^\bullet). Для вищезазначених механізмів методами квантової хімії в наближенні Борна–Опенгеймера розраховано енергії основних станів систем синтезу N_2H_4 . В цьому наближенні енергія хімічної частки (повна енергія $-E_{100}$) складається з: кінетичної енергії електронів (E_e^V); потенціальної енергії взаємодії електронів і ядер (E_{eN}^V); потенціальної енергії взаємодії електронів (E_{ee}^V); потенціальної енергії взаємодії атомних ядер (E_{NN}^V). Енергія хімічної частки визначається за формулою (23).

$$E_{100} = E_e^V + E_{eN}^V + E_{ee}^V + E_{NN}^V. \quad (23)$$



В процесі конверсії N у паро-газо-рідинному потоці будуть відбуватися перетворення, описані рівняннями (24–25; 28–33), зі значенням суми енергії системи 0,204 кДж/моль. Вперше створено механізм з 23 рівнянь реакцій синтезу N_2H_4 із суміші сполук амідного та амонійного N, для яких розраховані ΔE при $t = 25$ та 95 °C.

Встановлено: наявність процесу утворення інтермедіату $HOCl$ у присутності CO_2 в КСП; утворення N_2H_4 відбувається не тільки за рахунок взаємодії OCI^\bullet з N-вмісними сполуками, але й за рахунок реакції амідного N з радикалом O^\bullet , а амонійного N – з молекулою Cl_2 .

Процес мікрохвильового нагріву, починаючи з $t = 20 \pm 2$ °C, супроводжується розкладом молекул карбаміду з виділенням CO_2 із рідкої фази. Позитивним фактором є те, що газова фаза слугує для створення транспортної емульсії (рідина–газ) ерліфту, за рахунок якого відбувається самовільне переміщення С-Р з ЕМРС

N_2H_4 в реактор синтезу $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Для рідкої фази розглянуто систему рівнянь, які описують кінетику хімічних реакцій, що ініціюються електромагнітним нагрівом, яка являє собою рівняння теплопровідності (34) та рівняння Ареніуса (35):

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - m \rho Q \frac{\partial \eta}{\partial \tau} + P(x, \tau) \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = k_0 f(\eta) e^{\frac{W}{RT}}, \end{array} \right. \quad (34)$$

де $T(x, \tau)$ та $\eta(x, \tau)$ – температура та концентрація кінцевого продукту хімічної реакції; x – координата; τ – час; ρc , λ та m – об'ємна теплоємність, теплопровідність та пористість сировини, ρ – густина, Q – тепловий ефект, k_0 – константа швидкості хімічної реакції; W – енергія активації; R – постійна газова стала. Функція $P(x, t)$ густина розподілених по об'єму теплових джерел.

Зміну діелектричних властивостей при нагріванні обумовлює залежність діелектричної проникності середовища. Густина теплових джерел представлено у вигляді (36):

$$P = 2q_0 \alpha(x, \tau) \exp\left(-\int_0^\infty 2\alpha(x', \tau) dx'\right), \quad (36)$$

де q_0 – інтенсивність випромінювання, α – показник поглинання, що визначається частотою випромінювання і діелектричними властивостями сировини та продукту.

Результативна швидкість температурної хвилі в рухомому середовищі визначається сумою швидкостей конвекції та власної швидкості температурної хвилі в сталому стані. Тобто, якщо напрямки руху середовища і розподілення температурної автохвилі збігаються, то конвекція сприяє збільшенню швидкості температурної хвилі.

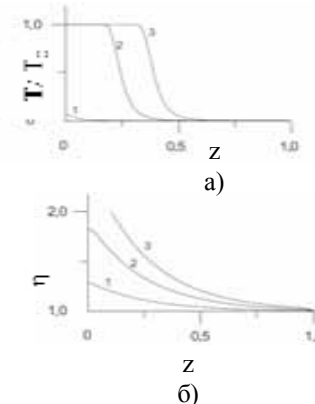
Без урахування залежності коефіцієнта поглинання від температури, значення густини теплових джерел виражено рівнянням (37). Концентрація кінцевого продукту хімічної реакції визначається порядком реакції (рівняння (38)). Початкові та граничні умови виражені рівнянням (39).

$$P = 2q_0 \alpha \exp(-2\alpha x). \quad (37)$$

$$f(\eta) = (1 - \eta)^n, \quad n = 1, 2, \dots, \infty. \quad (38)$$

$$\eta(x, \tau = 0) = 0, \quad T(x, \tau = 0) = T_0, \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad T(L, \tau) = T_0. \quad (39)$$

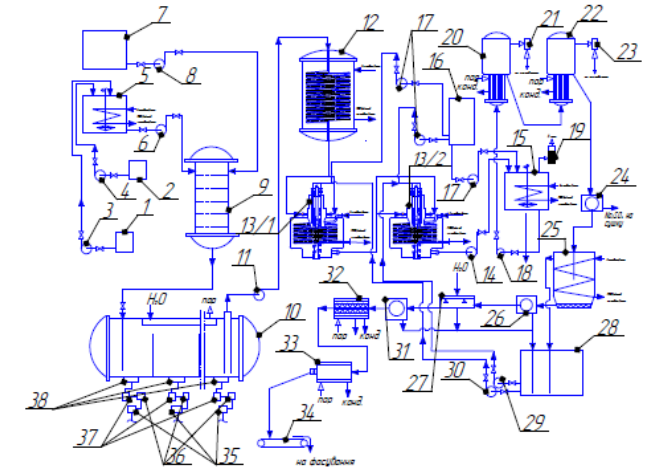
Розв'язавши систему рівнянь методом наближень по неявній схемі за умови прийняття таких базових значень: $q_0 = 10^5$ Вт/м²; $\lambda = 1$ Вт/м·К; $\rho c = 2 \cdot 10^6$ Дж/м³·К; $Q = 10^5$ Дж/кг; $\alpha = 1$ м⁻¹; $k_0 = 10$ с⁻¹; $W = 10^5$ Дж/м, отримані результати розрахунків зображено на рис. 26 (а, б) у вигляді залежності безрозмірної величини температури, яка дорівнює відношенню досягнутої температури (T) до початкової (T_0) (рис. 26, а) та концентрації кінцевого продукту хімічної реакції η (рис. 26, б) від безрозмірної координати z ($z = 2\alpha x$) в різні моменти часу (τ).



крива 1 – $\tau = 1800$ с;
крива 2 – $\tau = 5400$ с;
крива 3 – $\tau = 9000$ с

Рисунок 26 – Значення відношення температури T до T_0 хімічної реакції (а) та η (б) продукту реакції, що проходить у зоні дії опромінення

Незважаючи на те, що збільшення T приводить до збільшення швидкості хімічної реакції, надмірне збільшення температури в області прореагованих речовин у зоні дії опромінення є небажаним.



1 – збірник гіпохлориту натрію; 2 – збірник натрію гідроксиду; 3, 4, 6, 8 – насос-дозатор реагентів; 5 – змішувач; 7 – збірник КСП; 9 – прямопоточковий тарілчастий змішувач; 10 – ЕМРС гідразину; 11 – насос; 12 – теплообмінник; 13/1, 2 – реактор синтезу ГС; 14 – насос-дозатор синтез-розчину; 15 – донейтралізатор; 16 – збірник H_2SO_4 ; 17 – дозатор H_2SO_4 ; 18 – дозатор синтез-розчину; 19 – гідрозатор; 20 – вакуум-випарник I ступеня; 21 – ежектор I ступеня; 22 – вакуум-випарник II ступеня; 23 – ежектор II ступеня; 24, 26, 31 – центрифуга; 25 – відстійник; 27 – зрошувач; 28 – збірник центрифугату; 29 – насос-дозатор центрифугату; 29, 30 – насос-дозатор центрифугату; 31 – шнековий теплообмінник; 33 – барабанна сушарка; 34 – стрічковий конвеєр; 35 – трансформатор; 36 – конденсатор; 37 – магнетрон; 38 – хвилевід.

Рисунок 27 – Принципово-технологічна схема процесу синтезу ГС з КСП

Розраховано ΔG та ΔH речовин, що знаходяться в газовій фазі при $t = 95$ °C та $P = 0,1$ МПа для реакції Хофмана ($\Delta G = 25,5$ кДж/моль; $\Delta H = 36,8$ кДж/моль) та реакції Рашига ($\Delta G = 24,6$ кДж/моль; $\Delta H = 12,7$ кДж/моль). Запропоновано концепцію синтезів, що проходять під дією МХО, з урахуванням перебігу реакцій гомолізу.

Таким чином, ці дослідження дали можливість сформулювати концепцію процесів синтезу N_2H_4 в зоні дії МХВ; обрати напрям та методи підвищення ступеня конверсії сполук зв'язаного N в N_2H_4 , а також визначити технологічні засади методу утилізації (повторної переробки) стічних вод виробництва карбаміду до стадії десорбції та гідролізу (КСП).

У шостому розділі розроблено принципово-технологічну схему синтезу ГС з використанням КСП агрегату синтезу карбаміду (рис. 27). Розроблено нове конструктивне представлення реактора синтезу ГС, який можна використати для інших екзотермічних процесів, що потребують інтенсивного змішування реагентів, та нове конструктивне бачення мономодового секційного реактора синтезу.

Проведено економічне оцінювання ефективності впровадження технологій вторинної переробки N-вмісних сполук КСП в ГС, в ході якого встановлено: запропоноване технічне рішення знизить собівартість карбаміду на 2,37 % (1,6 млрд. \$/год); розрахований прибуток від реалізації ГС становить 91842,7 (12 %) ÷ 841842,7 (56 %) грн/т $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Проведено математичну обробку отриманих експериментально даних роботи модельної установки на промислову потужність, за результатами теоретичних та практичних досліджень встановлено продуктивність агрегату синтезу ГС з КСП, яка становить 48÷55 т/рік.

ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено розв'язанню актуальної науково-практичної задачі розробки способу конверсії N-вмісних сполук КСП, що в своєму складі містять водні розчини амідного та амонійного N та CO_2 , яка, крім технологічного, має також позитивний екологічний аспект; висвітлює концептуально нові підходи до вичерпних джерел енергії; легко адаптується у промисловості; має позитивний економічний ефект не тільки як автономна технологія, а й продукує зниження собівартості карбаміду за рахунок ліквідації стадії очищення стоків.

1. Встановлено можливість синтезу N_2H_4 з суміші низькоконцентрованих N-вмісних сполук КСП.

2. Вперше проведено конверсію N-вмісних сполук КСП в N_2H_4 з використанням лабораторної установки конверсії в ГС під атмосферним тиском і температури $100 \pm 10^\circ C$. Після дослідження фізико-хімічних параметрів процесу синтезу N_2H_4 та математичної інтеграції методом Гауса-Зейделя отриманих даних процесу синтезу N_2H_4 встановлено максимальну СП N в N_2H_4 , яка становить 0,73 %.

3. Досліджено процес синтезу Г-с в лабораторній установці синтезу N_2H_4 , що працює при $P = 2,3$ МПа, $t = 160^\circ C$. Встановлено неефективність проведення конверсії в гідразин з використанням сталевого (12X18H10T) реактора синтезу N_2H_4 , що сприяло вивченню процесів адсорбції гідразину на поверхні деяких металів. Виявлено наявність процесів адсорбції N_2H_4 на поверхнях металів (Cu, Fe, Co, Ni, Zn) з розщепленням зв'язків N–N.

4. Вперше проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 , в результаті якого встановлено: оптимальна початкова t КСП = $35,6^\circ C$; оптимальне співвідношення $Cl_2/N = 0,59$ м.ч.; ступінь перетворення N в N_2H_4 – до 3,5 %. Встановлено потребу у детальному вивченні конструкційних матеріалів ЕМРС.

5. Проведено дослідження конструкційних матеріалів модельної установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням ЕМРС N_2H_4 , обрано Фторопласт-4.

6. Експериментально встановлено негативний вплив вмісту кисню на зниження ступеня перетворення зв'язаного Нітрогену КСП в гідразин, що привело до вдосконалення експериментально-дослідної установки конверсії.

7. Створено три гіпотетичні механізми реакцій синтезу N_2H_4 з урахуванням утворення інтермедіатів ($HOCl$; NH_2Cl ; $CONH_2Cl$) та радикалу O^\cdot , а також розраховано енергії основних станів розроблених механізмів, на основі яких запропоновано гіпотезу перебігу хімічних перетворень при наявності процесів гомолізу з ускладненою колігацією. Винайдено вичерпний механізм синтезу N_2H_4 з суміші амідного та амонійного N в присутності CO_2 . Розраховано ΔG та ΔH для речовин, що знаходяться в газовій фазі за $t = 95^\circ C$, $P \sim 0,1$ МПа для реакції Хофмана та реакції Рашига.

8. За результатами теоретичних напрацювань та експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему синтезу ГС з КСП. Представлено принципово нове конструктивне виконання реактора синтезу гідразину з використанням МХО та принципово нову конструкцію реактора-змішувача.

9. Проведено апробацію роботи стендової установки конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС в промислових умовах на підприємстві ПАТ «АЗОТ», м. Черкаси. Вперше проведено дослідження фізико-хімічних параметрів процесу конверсії N-вмісних сполук КСП в ГС з використанням фторопластового мультимодового ЕМРС N_2H_4 , в результаті якого встановлено: оптимальна концентрація H_2SO_4 в С-Р становить 25÷30 %; вихід гідразину знижується на 37÷57 % при вмісті в КСП желатину від 0,05 до 0,1 % м.ч.; максимальна v С-Р з ЕМРС = $2 \cdot 10^{-6}$ м³/с; оптимальна початкова t КСП = $45,5^\circ C$; оптимальне співвідношення реагуючих речовин в р.с. Cl_2/N загального в КСП становить 0,63 м.ч.; максимальний СП $NaOCl$ в N_2H_4 = 24,4 %, СП N загального в N_2H_4 = 5,3 %; максимальний вихід готового продукту становив 6 кг з 1 м³ N-вмісної сировини (КСП); в процесі постійної роботи модельної установки синтезу ГС відділяється 60,3 кг $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ з 1 м³ КСП; при витраті КСП 25120 кг/год максимальна продуктивність (розрахункова) агрегату синтезу ГС = 150,7 кг/год.

10. Проведено економічне обґрунтування представленої технології: впровадження рекуперації КСП в ГС дасть змогу знизити собівартість карбаміду на 2,37 %; прибуток від реалізації ГС, синтезованого з вторинної сировини, становитиме 12÷56 % ($3402 \div 31179$ \$/т). За умови впровадження зменшиться навантаження на екосистему за рахунок скорочення кількості стічних вод (для України за умови роботи всіх агрегатів синтезу карбаміду заводів «АЗОТ», «Северодонецкий Азот», «Дніпроазот», «ОПЗ» – на 5000 т/добу, або 0.0027 км³/рік) та збільшиться кількість робочих місць (позитивний соціальний аспект). Впровадження запропонованої технології утилізації КСП дасть можливість заощадити близько 1,6 млрд. \$/рік на собівартості карбаміду.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Demchuk I.**, Stolyarenko H., Fomina N., Mikheyenko V. Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate from carbamide production into hydrazine sulfate. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology of organic and inorganic substances.** 2019. 1/6 (97). P. 53–65. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.1555753 (**Scopus** та ін.) (Особистий внесок здобувача: виконано

експериментальні дослідження, обробку даних та текстове представлення роботи).

2. **Demchuk I. M.**, Stolyarenko H. S., Tupytska N. I. Recuperation of bound nitrogen by processing into hydrazine sulfate in industrial wastewater. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2016. № 4. С. 114–120 (Особистий внесок здобувача: виконано експериментальні дослідження, обробку даних та текстове представлення роботи).

3. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду. *Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля*. 2018. № 7. С. 37–44 (**Google Scholar та ін.**) (Особистий внесок здобувача: виконано дослідження процесу синтезу гідразину в електромагнітному реакторі з конденсатів сокової пари виробництва карбаміду, обробку даних та текстове представлення роботи).

4. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки*. 2018. № 3. С. 27–33 (Особистий внесок здобувача: виконано аналіз параметричної стохастичної системи синтезу гідразин-сирця з вторинної сировини в хвильовому реакторі та текстове представлення даних).

5. Кобулиев З. В., **Демчук І. М.**, Азизов Ф. Р., Столяренко Г. С. Разработка альтернативной технологии процессов очистки сточных вод производства минеральных удобрений. *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*. 2018. Т. 61, № 4. С. 373–381, (**іноземне видання**) (Особистий внесок здобувача: сформовано текст роботи на основі проведених досліджень та опрацьовано питання процесів очищення конденсатів сокової пари виробництва карбаміду з використанням процесів десорбції та гідролізу з наступним доочищенням на установках нітри- денітрифікації).

6. **Демчук І.**, Столяренко Г. Модельне зображення технологічного процесу утилізації нітрогенвмісних сполук в конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату. *International academy jornal web of scholar*. 2018. 12 (30). С. 10–16. DOI: 10.31435/rsglobal_wos/30122018/6252 (**іноземне видання, Index Copernicus, Google Scholar та ін.**) (Особистий внесок здобувача: розроблено технологічну схему процесу утилізації N-вмісних сполук у конденсатах сокової пари виробництва карбаміду шляхом синтезу гідразин сульфату та сформовано основний текст роботи).

7. Спосіб очистки стічної води виробництва карбаміду: пат. 26070 Україна: МКП C02F 9/00, C02F 11/00, C02F 101/00. / **І. М. Демчук**, Г. С. Столяренко; заявник та патентовласник Черкаський державний технологічний університет. № u 2018 07417 ; заявл. 02.07.2018 ; опубл. 10.10.2018, Бюл. № 23 (Особистий внесок здобувача: виконано експериментальні дослідження способу очищення стічної води виробництва карбаміду з використанням електромагнітного реактора деструкції зв'язаного Нітрогену та сформульовано формулу корисної моделі).

8. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Економічна оцінка ефективності впровадження технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Економічні науки*. 2017. Вип. 48. С. 37–44 (**Google Scholar та ін.**) (Особистий внесок здобувача: виконано розрахунок ефективності впровадження

технологій вторинної переробки відходів виробництв на прикладі утилізації азотовмісних стоків агрегату синтезу карбаміду та текстове представлення роботи).

9. **Демчук І. М.**, Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилизация азотсодержащих конденсатов производства карбамида путем переработки в гидразин сульфат. *Интеграция результатов Международного проекта «Водная гармония» в евразийское образование: сб. статей Междунар. науч.-практ. семинара*. Черкаскы: Вертикаль, 2013. С. 135–141 (Особистий внесок здобувача: виконано дослідження, обробку даних та текстове представлення результатів).

10. **Demchuk I. M.**, Stolyarenko G. S., Kuznetsova S. Y. Hydrazine sulfate technology out of urea production waste in the electromagnetic reactor. *International Trends in Science and Technology 2018: proceedings of the VI International Scientific and Practical Conference*. Warsaw, Poland, 2018. P. 14–20, (**іноземне видання**) (Особистий внесок здобувача: розроблено конструкцію реактора-змішувача для процесу синтезу ГС та сформовано основний текст роботи).

11. **Демчук І. М.** Синтез гідразину та його похідних з вторинної сировини. *Проблеми та досягнення сучасної хімії: зб. тез доп. XX Наук. молодіжної конф.* Одеса: ФХІ ім. Богатського НАН України, 2018. С. 25.

12. **Demchuk I.** Recovery of bound nitrogen by processing it into hydrazine sulfate in industrial wastewaters. *Conference of Young Scientists at EastWest «Chemistry Conference»: book of abstracts (10–11 October 2018)*. Lviv, Ukraine, 2018. С. 63.

13. **Демчук І. М.** Альтернативний спосіб очистки стічних вод виробництва карбаміду. *Новини науки та прикладні наукові розробки: зб. наук. праць за матеріалами Міжнар. наук.-практ. конф. (28 жовтня 2018 р.)*. Львів, Україна, 2018. Т. 1. С. 113–116.

14. **Демчук І. М.**, Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Реутилізація азотвмісних конденсатів виробництва карбаміду шляхом переробки в гідразин-сульфат. *VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: тези доп.* Дніпропетровськ: УДХТУ, 2013. Т. 1. С. 91–92 (Особистий внесок здобувача: створення модельної установки, участь у проведенні експериментів, підготовка тез).

15. **Демчук І. М.**, Демчук Б. Д., Столяренко Г. С. Переробка азотовмісних конденсатів виробництва карбаміду. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: зб. тез доп.* VII Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2015. Секція 2. С. 113 (Особистий внесок здобувача: створення модельної установки, участь у проведенні експериментів, підготовка тексту тез).

16. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Тупицький Б. І. Синтез гідразину, вибір матеріалу стадії. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: зб. тез доп.* VII Міжнар. наук.-техн. конф. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2015. Секція 2. С. 57 (Особистий внесок здобувача: створення модельної установки, участь у проведенні експериментів, підготовка тексту тез).

17. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Тупицький Б. І., Черній Т. С., Тупицька Н. І. Розробка альтернативної технології процесів нітри- денітрифікації стічних вод виробництва мінеральних добрив. *VI Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: зб. тез доп.* (20–22 квітня 2016 р). Київ: НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2016. С. 157 (Особистий внесок здобувача: створення модельної установки, участь у проведенні експериментів, підготовка тексту тез).

18. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Утилізація рідких стоків виробництва мінеральних добрив, котрі в своєму складі містять амідний азот. *Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні*: зб. матеріалів Нац. форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (м. Київ, 22–23 листопада 2016 р.). Київ: Центр екологічної освіти та інформації, 2016. С. 98–100 (*Особистий внесок здобувача: підготовлено на базі експериментальних досліджень текст тез*).

19. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Розробка альтернативи процесів десорбції та гідролізу азотовмісних стоків шляхом їх переробки в гідразин сульфат. *VII Міжнародна конференція аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології*: зб. тез доп. Секція 1: Хімія, фізико-хімія і технологія неорганічних речовин. (11–13 квітня 2018 р.). Київ: НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка», 2018. С. 10 (*Особистий внесок здобувача: проведено експериментальні дослідження, підготовлено текст тез*).

20. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Проблеми утилізації рідких відходів хімічних підприємств по виробництву мінеральних добрив для аграрного сектору. Формування програм щодо поводження з відходами для об'єднаних територіальних громад: проблемні питання та кращі практики. *Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології*: зб. матеріалів Нац. форуму (м. Київ, 22–23 листопада 2018 р.). Київ: Центр екологічної освіти та інформації, 2018. С. 98–100 (*Особистий внесок здобувача: підготовлено текст тез*).

21. **Демчук І. М.** Аналіз впливу мікрохвильового випромінювання на процеси синтезу неорганічних та органічних сполук в електромагнітних реакторах. *Концептуальні напрями розвитку наукових знань*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (м. Київ, 24–25 листопада 2018 р.). Київ: МЦНД. 2018. Ч. III. С. 10–12.

22. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Фоміна Н. М. Екологічна оцінка альтернативних способів очистки промислових стічних вод Черкащини на прикладі очистки стоків ПАТ «АЗОТ». *Управління водними ресурсами Черкащини та шляхи їх раціонального використання*: матеріали IX обласної молодіжної наук.-практ. конф. Черкаси: Вертикаль, 2018. С. 26–28 (*Особистий внесок здобувача: проведено екологічне оцінювання альтернативних способів очищення промислових стічних вод Черкащини та сформовано основний текст тез*).

23. **Демчук І. М.** Дослідження процесу конверсії N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат. *Хімічні проблеми сьогодення (ЧПС-2019)*: зб. тез доп. II Міжнар. (XII Укр.) наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (19–21 березня 2019 р.). Вінниця: ДНУ ім. Василя Стуса, 2019. С. 158.

24. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С. Спосіб очистки стоків виробництва карбаміду деструктивним методом з використанням мікрохвиль та іонообмінних матеріалів. *Інтернаука*: міжнар. наук. журн. 2018. № 20. URL: <https://www.inter-nauka.com/issues/2018/20/4400> (дата звернення: 06.12.2018) (*Особистий внесок здобувача: виконано дослідження, обробку даних та текстове представлення результатів*).

25. **Демчук І. М.** Роль цифрових технологій в промисловій інженерії та дослідницькій роботі. *Цифрова трансформація та інновації в економіці, праві, державному управлінні, науці і освітніх процесах*: зб. тез наук. праць Міжнар. наук.-практ. конф. (18–21 березня 2019 р.). Київ-Буковель: Фінансово-економіч. наук. рада, 2019. С. 99–103.

26. **Демчук І. М.**, Столяренко Г. С., Черній Т. С., Фоміна Н. М. Методичні вказівки до виконання науково-дослідної роботи по темі «Утилізація зв'язаного азоту шляхом переробки в гідразин сульфат у виробничих стічних водах». Черкаси: Вертикаль, 2018. 52 с. (*Особистий внесок здобувача: розроблено та описано аналітичний супровід процесу утилізації конденсату сокової пари з використанням мультимодового електромагнітного реактора синтезу гідразину*).

АНОТАЦІЯ

Демчук І. М. Конверсія N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду в гідразин сульфат. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут України імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

У дисертаційному дослідженні розв'язано актуальну науково-практичну задачу розробки рекупераційної технології утилізації стоків шляхом конверсії N-вмісних сполук конденсату сокової пари виробництва карбаміду, які містять низькоконцентровані водні розчини амідного та амонійного N та CO₂ в гідразин сульфат. Проаналізовано сучасні тенденції в технологіях очищення N-вмісних стоків і технологіях синтезу гідразину та гідразин сульфату. Розроблено методом конверсії зв'язаного N у напівпродукт – N₂H₄ з подальшим його вилученням у вигляді малорозчинної солі – N₂H₄·H₂SO₄, який висвітлює концептуально нові підходи до вичерпних джерел енергії.

Проведено дослідження процесу синтезу N₂H₄·H₂SO₄ з використанням альтернативних процесів теплопередачі (мікрохвильового опромінення) та встановлено механізми, що проходять в процесі синтезу N₂H₄ в електромагнітному реакторі. Визначено максимальний ступінь перетворення гіпохлориту натрію в гідразин, що становить 28 %. Доведено, що запропонований спосіб утилізації є економічно рентабельним, екологічно безпечним та енергоефективним (прибуток від реалізації N₂H₄·H₂SO₄ залежно від кон'юнктури ринку становить 12÷56 %; впровадження технології утилізації КСП зменшить собівартість карбаміду на 2,37 %, що в грошовому еквіваленті становить близько 1,6 млрд. \$/рік).

Ключові слова: конверсія, конденсат сокової пари, карбамід, аміак, біурет, гідразин сульфат, електромагнітний реактор синтезу

АННОТАЦИЯ

Демчук И. М. Конверсия N-содержащих соединений конденсата сокового пара производства карбамида в гидразин сульфат. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт Украины имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

В диссертационном исследовании решена актуальная научно-практическая задача разработки рекуперационной технологии утилизации стоков путем конверсии N-содержащих соединений конденсата сокового пара производства карбамида, которые содержат в своем составе низкоконцентрированные водные растворы амидного и аммонийного N и CO_2 , в гидразин сульфат. Проанализированы современные тенденции в технологиях очистки N-содержащих стоков и технологиях синтеза гидразина и гидразин сульфата. Разработан методом конверсии связанного N в полупродукт – N_2H_4 с последующим его изъятием в виде малорастворимой соли – $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, который освещает концептуально новые подходы к исчерпаемым источникам энергии.

Проведены исследования процесса синтеза $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ с использованием альтернативных процессов теплопередачи (микроволнового облучения) и установлены механизмы, протекающие в процессе синтеза N_2H_4 с использованием электромагнитного реактора. Определена максимальная степень превращения гипохлорита натрия в гидразин – 28 %. Доказано, что предложенный способ утилизации является экономически рентабельным, экологически безопасным и энергоэффективным (прибыль от реализации $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ в зависимости от конъюнктуры рынка составит от 12 до 56 %; внедрение технологии утилизации конденсата сокового пара уменьшит себестоимость карбамида на 2,37 %, что в денежном эквиваленте составляет около 1,6 млрд. \$/год).

Ключевые слова: конверсия, конденсат сокового пара, карбамид, аммиак, биурет, гидразин сульфат, электромагнитный реактор синтеза

ABSTRACT

Demchuk I. M. Conversion of N-containing compounds of flash steam condensate of carbamide production into hydrazine sulfate. – On the rights of the manuscript.

The thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences in the specialty 05.17.01 – Technology of inorganic substances. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute of Ukraine", Kyiv, 2019.

In during dehydration of the synthesis-solution of carbamide. Flash steam the dissertation research the actual scientific and practical task of working out of the recovery technology of waste utilization by the conversion of N-containing compounds of condensate of flash steam of carbamide production into hydrazine sulphate is solved. The

major part of wastewaters from carbamide production appears in the node of flash steam condensation condensates contain aqueous solutions of ammonium and N amide with a mass concentration of ammonia up to 5 % and carbamide up to 3%, as well as dissolved carbon dioxide, in their composition. The solution to this problem has a positive technological and environmental aspect, and also covers conceptually new approaches to energy sources that tend to end.

The current trends in N-containing wastewater treatment technologies are analyzed. Water purification from compounds of Nitrogen (N), such as chlorination, ozonation, ultraviolet irradiation treatment, purification using ion exchange materials, electrolysis, ammonia airflow, requires a use of expensive reagents and special equipment, it is rather energy-intensive. These methods are ineffective in the case of purification of contaminated water from compounds, which contain amide and nitrate N. Formation of 1.5 m³ of wastewater per 1 ton of carbamide in the form of flash steam condensate accompanies carbamide production. The major part of wastewater with the mass concentration of carbamide of not more than 300 mg/dm³ and the mass concentration of ammonia of not more than 100 mg/dm³ is goes to purification after hydrolysis and desorption at biological treatment plants. It is necessary to purify flash steam condensate from nitrogen compounds by two-stage desorption and hydrolysis. Disposal of residual N-containing compounds occurs at biological wastewater treatment plants under industrial conditions. The efficiency of purification of wastewater, which contains bounded N, is about 77 % on average at plants for nitric-denitrification.

Such a multistep purifying method leads to reduction of up to 72÷77 % of N-containing compounds, but it requires high electrical and thermal energy costs. The method is the most modern and the most promising one, it is implemented at carbamide synthesis plants everywhere.

The current trends in the technology of the synthesis of hydrazine and hydrazine sulfate are analyzed. A recovery technology has been developed for the disposal of effluents containing compounds of amide and ammonium Nitrogen, by the method of converting bound N into intermediate product – N_2H_4 and its subsequent removal as a low-soluble salt – $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$.

The study proposes a new method for the disposal of N-containing compounds in flash steam condensate of carbamide production by processing ammonia, carbamide and biuret to hydrazine sulfate. The study on the synthesis of hydrazine sulfate in wastewater of carbamide production has defined mechanisms occurring during the synthesis of raw hydrazine in electromagnetic reactor. The study has proved that the proposed method of disposal is economically viable, environmentally friendly and energy efficient. It reduces a load on biological wastewater treatment plants, reduces the cost of electrical and thermal energy.

The method gives a possibility to process N-containing compounds of flash steam condensate into an expensive product – hydrazine sulfate. Experimental studies have confirmed that electromagnetic radiation has a positive effect on the synthesis of raw hydrazine. This leads to an increase in efficiency of the hydrazine synthesis reactor by 88 %. We have analyzed three of the most probable chemistries of the process of raw hydrazine synthesis reactions using the non-imperial method of quantum chemistry. The

study has shown that the initial yield of the finished product is 5.3 kg per 1 m³ of nitrogen-containing raw materials during disposal of flash steam condensate at a model plant by processing into hydrazine sulfate taking into account an optimization parameter. There is an increase in the yield of the final product to 6 kg per 1 m³ at repeated multiple use of the filtrate as a source of sulfuric acid. We have performed a projection of the results of the model installation at industrial scale taking into account an operation of the carbamide synthesis device, with a capacity of 330,000 tons per year. Thus, we have identified that the maximum estimated production capacity of the hydrazine sulfate synthesis unit is 132–150 kg per day. We have calculated the profitability of the device for the synthesis of hydrazine sulfate considering the obtained data on the estimated capacity of the device. It is established that the net profit is at least 12 % according to the proposed scheme in the production of hydrazine sulfate. It is confirmed that the introduction of wastewater disposal technology will reduce the cost of urea by 2.37 %, which is about \$ 1.6 billion in cash equivalent per year.

Keywords: conversion, flash steam condensate, carbamide, ammonia, biuret, hydrazine sulfate, electromagnetic synthesis reactor.